

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **ZAVRŠNI RAD**

**Krešimir Prlić**

Zagreb (2013.)

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**UTJECAJ DUBOKOG HLAĐENJA NA  
TROŠENJE ČELIKA X155CrVMo12-1**

Mentor:  
Prof.dr.sc. Franjo Cajner

Student:  
Krešimir Prlić

Zagreb, 2013.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svim profesorima, asistentima i stručnom osoblju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na prenesenom znanju i spoznajama tijekom studija. Posebno se zahvaljujem prof.dr.sc. Franji Cajneru i dr.sc. Hrvoju Cajneru na stručnim savjetima, prijedlozima i komentarima koji su pridonijeli kvaliteti ovog rada.

Zahvalio bih još asistentu Ivanu Kumiću, mag. ing. na pomoći pri radu u laboratoriju i korištenju instrumenata za mjerenje i rad.

Krešimir Prlić

## SAŽETAK

U okviru ovog završnog rada ispitivana su svojstva alatnog čelika za hladni rad X155CrVMo12-1 (AISI D2) tj. njegova otpornost na trošenje erozijom. Ispitivani čelik proizvela je tvrtka Böhler Edelstahl pod oznakom K110 W. Iz komada čelika, uzorci namijenjeni ispitivanju izrezani su elektroerozijom na kockice dimenzija prihvatljivih za toplinsku obradu i erozijska ispitivanja.

Različita mikrostrukturna stanja ovog čelika dobivena su varijacijama toplinske obrade. Uzorci su kaljeni s dvije temperature austenitizacije, te je dio uzoraka bio duboko hlađen, a zatim su popušteni na dvije različite temperature popuštanja. Na taj način dobiveno je osam skupina sa po četiri jednaka uzorka.

Ispitana je otpornost na trošenje pomoću metode erozije suhim pijeskom. Svaki od uzoraka bio je očišćen u alkoholu u ultrazvučnoj kupci prije i poslije trošenja te vagan na preciznoj vagi.

## SADRŽAJ

1. TEORIJSKI DIO .....	1
1.1 UVOD .....	1
1.2 PROCES TOPLINSKA OBRADA – DUBOKO HLAĐENJE .....	2
1.2.1 Općenito .....	2
1.2.2 Austenitizacija i gašenje .....	3
1.2.3 Duboko hlađenje .....	4
1.2.4 Popuštanje .....	10
1.3 UTJECAJ NA SVOJSTVA .....	12
1.4 OTPORNOST NA TROŠENJE .....	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
2.1 Cilj istraživanja .....	16
2.2 Izrada plana pokusa .....	16
2.3 Ispitivani materijal i priprema .....	18
2.4 Toplinska obrada uzoraka .....	19
2.5 Tribološka ispitivanja – otpornost na eroziju.....	20
2.6 Rezultati ispitivanja.....	24
3. ZAKLJUČAK .....	29

## POPIS SLIKA

Slika 1.1:	Poželjan slijed toplinske obrade_____	3
Slika 1.2:	Primjer Uptonovog dijagrama_____	4
Slika 1.3:	Usporedba otpornosti na trošenje za 5 vrsta čelika držanih na -84°C i -190°C_____	7
Slika 1.4:	Poboljšanje brzine trošenja u ovisnosti o vremenu držanja i različitim režimima trošenja_____	8
Slika 1.5:	Tvrdoća čelika AISI D2 u ovisnosti o temperaturi austenitizacije i vremenu držanja na temperaturi dubokog hlađenja_____	9
Slika 1.6:	Utjecaj vremena hlađenja na trošenje reznog čelika sa različitim temperaturama austenitizacije_____	9
Slika 1.7:	Tipičan dijagram postupka toplinske obrade s dubokim hlađenjem_____	10
Slika 1.8:	Trajnost svrdla od čelika AISI M2 u brojevima odrađenih provrta prije loma ovisno o brzini bušenja_____	14
Slika 2.1:	Skica izrade uzoraka_____	19
Slika 2.2:	Dijagram toplinske obrade uzoraka za otpornost na eroziju_____	20
Slika 2.3:	Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju_____	21
Slika 2.4:	Detalj A sa prikazom osovine, sapnice, nosača i putanje_____	22
Slika 2.5:	Podaci o pijesku_____	23
Slika 2.6:	Vaga METLER B5C 1000 za precizno mjerenje gubitka mase pri tribološkim ispitivanjima _____	24
Slika 2.7:	Statistički obrađeni podaci iz tablice 2.4_____	26
Slika 2.8:	Vrijednosti gubitka mase za uzorke 0 i *12 za trideset minuta trošenja_____	27

## POPIS TABLICA

Tablica 1.1: Normalne točke vrenja uobičajenih fluida za duboko

hlađenje\_\_\_\_\_6

Tablica 2.1: Plan izvođenja pokusa za trošenje erozijom \_\_\_\_\_17

Tablica 2.2: Oznake uzoraka za plan pokusa\_\_\_\_\_18

Tablica 2.3: Kemijski sastav čelika X155CrVMo12-1\_\_\_\_\_18

Tablica 2.4: Svi rezultati u gramima dobiveni mjerenjem utjecaja erozije na otpornost na trošenje\_\_\_\_\_25

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA

OZNAKA	MJERNA JEDINICA	NAZIV VELIČINE
$\vartheta_a$	°C	temperatura austenitizacije
$\vartheta_p$	°C	temperatura popuštanja
$\vartheta_{dh}$	°C	temperatura dubokog hlađenja

## 1. TEORIJSKI DIO

### 1.1 UVOD

Čelik je danas najznačajniji materijal koji se koristi u industrijskoj proizvodnji kod širokog spektra proizvoda. Alatni su čelici u eksploataciji posebno izloženi ekstremnim uvjetima (kako mehaničkim tako i toplinskim), te moraju izdržati takve napore dovoljno dugo bez loma i značajnog trošenja ili deformacije. Tako otpornost trošenju danog čelika može uvelike varirati o provedenoj toplinskoj obradi i mehanizmima trošenja u danom okruženju te je stoga vrlo bitno istražiti kakove obrade za pojedini čelik mogu poboljšati njegova određena svojstva da bi u radu bio što bolji, dugovječniji i isplativiji.

Duboko hlađenje koliko nam je danas poznato, značajno poboljšava svojstva čelika. Mnoge su prednosti koje se postižu ovom obradom: poboljšanje otpornosti na trošenje, smanjenje zaostalih naprezanja, povišenje tvrdoće, povećana otpornost na umor materijala, žilavost, precipitacija karbida, homogena struktura, bolja toplinska vodljivost i bolja korozijska postojanost.

Ova tehnologija je ekološka, što znači da nije ni toksična ni eksplozivna. Istraživači u ovom području su usmjereni prema većem razumijevanju procesa, a time i prema optimizaciji parametara procesa.

S gledišta ekonomičnosti i isplativosti proizvodnog procesa (bilo kakva obrada reznim alatima), na izradi alata se mogu postići najbolji rezultati u ekonomskom smislu. Najveći zahtjev današnje moderne industrije je povećanje produktivnosti sa istom ili što boljom kvalitetom proizvoda i preciznošću, a jedan od načina takvog poboljšanja možemo dobiti korištenjem toplinskih obrada na materijale u svrhu poboljšavanja određenih svojstava. Tako i duboko hlađenje, koje kao metoda nije novost u alatnoj industriji, ako se provodi na ispravan način može rezultirati značajnim ekonomskim profitom.

Ovisno o temperaturi procese možemo podijeliti na pothlađivanje i duboko hlađenje.



Kod pothlađivanja se obradak postepeno hladi do  $-60^{\circ}\text{C}$  ili  $-80^{\circ}\text{C}$  dok se kod dubokog hlađenja (DCT) provode temperature do  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Toplinska obrada ispod  $0^{\circ}\text{C}$ , prema dostupnim izvorima, počinje 1930-tih godina 20. stoljeća kada su neke njemačke kompanije koristile ovu tehnologiju na komponentama avionskih motora, s tim da su to bili vrlo primitivni procesi u usporedbi s današnjim procesima. Do 1960-tih godina pokušavalo se s uranjanjem komada u tekući dušik što je dovodilo do pucanja uronjenih komponenti. Značajan napredak ostvaren je u ne tako davnoj prošlosti, kada je razvoj prateće industrije doveo do uređaja s automatskom kontrolom temperature koji omogućuje tretiranoj komponenti da dosegne maksimalno poboljšanje svojstava. To se posebno odnosi na korištenje integriranog procesa dubokog hlađenja nakon procesa kaljenja u vakuumskoj peći. Na taj način omogućeno je da se cijeli proces obavi bez fizičke intervencije čovjeka, sve se obavlja automatski što znači da nema kontakta s vanjskom atmosferom a time ni pojave korozije na površini. Osim toga i regulacija ohlađivanja je podesiva čime se izbjegava rizik od pukotina uzrokovanih grubom regulacijom dubokog hlađenja. Neprekidan razvoj ove tehnologije omogućiti će korištenje na širem spektru materijala ove moderne, ekološke, potpuno automatizirane toplinske obrade sa kontinuiranim praćenjem parametara procesa.

## **1.2 PROCES TOPLINSKA OBRADA – DUBOKO HLAĐENJE**

### **1.2.1 Općenito**

Toplinska obrada čelika kada govorimo o dubokom hlađenju sastoji se od sljedećih postupaka: kaljenje, duboko hlađenje te popuštanje. Najbolji učinci se postižu, kako je već navedeno, ako se duboko hlađenje provede odmah nakon gašenja, a prije visokotemperaturnog popuštanja.



*Slika 1.1: Poželjan slijed toplinske obrade [1]*

Cilj toplinske obrade čelika za hladni rad je poboljšanje svojstava a to se najboljim dijelom postiže redukcijom zaostalog austenita, idealno na nulu ili što manju razinu. Konvencionalna toplinska obrada (austenitizacija + gašenje + popuštanje) ne uspijeva pretvoriti dovoljnu količinu austenita u martenzit što dovodi do neprihvatljive količine zaostalog austenita u čeliku. Duboko hlađenje gotovo u potpunosti transformira zaostali austenit u martenzit. Austenit bi se mogao reducirati i metodom uzastopnog popuštanja no rezultati postignuti dubokim hlađenjem su daleko bolji i direktniji [1].

### 1.2.2 Austenitizacija i gašenje

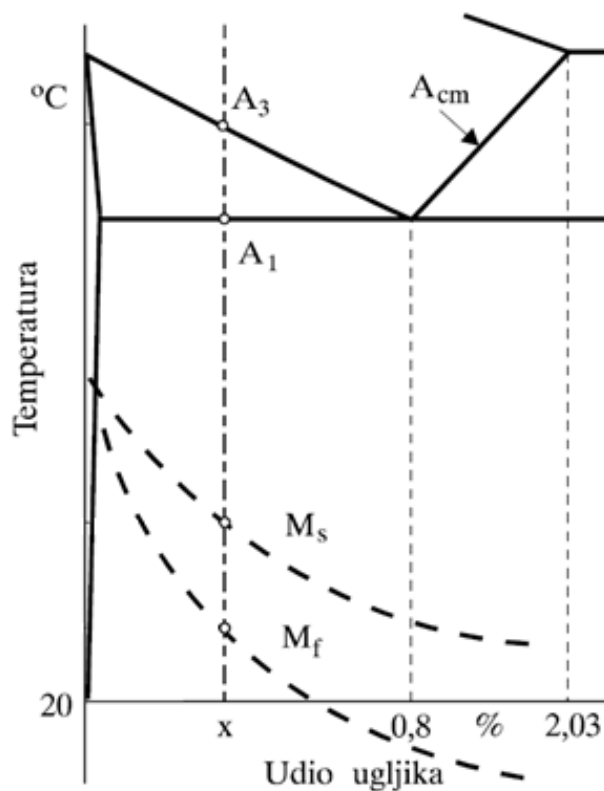
Kaljenje je najrašireniji postupak toplinske obrade metala a sastoji se od odgovarajućeg gašenja s određene temperature austenitizacije da bi se postigla martenzitna struktura obratka. Kemijski sastav čelika, postupak proizvodnje, provedena toplinska obrada i udio karbida, sve su to elementi koji će utjecati na konačna svojstva alatnog čelika za hladni rad. Zbog tih razloga vrlo je važno pravilno odabrati dobru temperaturu austenitizacije. Vrlo visoke temperature austenitizacije će omogućiti otapanje dovoljne količine karbida što daje dovoljnu količinu ugljika i legirnih elemenata u austenitu. Predugo držanje na previsokoj temperaturi austenitizacije nije poželjno jer može dovesti do povećanja austenitnih zrna i stvaranja sitnih karbida te čak i do njihovog srašćivanja. Visina temperature austenitizacije ovisi i o namjeni alata koji se toplinski obrađuje.

Kod čelika X155CrVMo12-1 koji smo ispitivali držali smo se preporuka proizvođača čelika koji navodi da bi temperatura austenitizacije trebala biti u rasponu od 980-1080°C. Unutar tog raspona odabrane su dvije temperature: 1020 °C i 1080 °C.

Nakon postizanja određenih temperatura austenitizacije sljedeći korak je ohlađivanje na temperaturu okoline nadkritičnom brzinom gašenja. Nakon ovakve konvencionalne obrade, ovisno o udjelu ugljika, postoji dio zaostalog austenita čiji udio može biti i viši od 30%.

### 1.2.3 Duboko hlađenje

Duboko hlađenje ispod temperature završetka martenzitne transformacije (slika 1.2) predstavlja, u stvari, produžetak procesa kaljenja. E. Scheil je 1928. godine ukazao na to da duboko hlađenje omogućuje transformaciju austenita u martenzit [2]. Duboko hlađenje smanjuje količinu preostalog austenita, pa cilj ove obrade može biti povećanje tvrdoće, stabilnosti dimenzija i poboljšavanje triboloških svojstava.



Slika 1.2: Primjer Uptonovog dijagrama [3]

Pri vrlo brzom hlađenju (gašenju) metastabilno kristaliziranih Fe-C legura ( čelika) granice pretvorbe A1, A3 i Acm prelaze u jedinstvenu krivulju Ms koja označava početak stvaranja nove faze martenzita koji označavamo simbolom M. Ms linija spaja točke početka fazne pretvorbe  $A \Rightarrow M$  – (martensite start). S povećanjem sadržaja ugljika u čelicima temperatura Ms se smanjuje. Na isti način smanjuju se i temperature završetka pretvorbe  $A \Rightarrow M$ , Mf (martensite finish). [3]

Duboko hlađenje kao toplinska obrada provodi se na temperaturi nižoj od  $-190^{\circ}\text{C}$ , najčešće na  $-196^{\circ}\text{C}$ , pri čemu se kao rashladno sredstvo koriste različiti plinovi poput dušika, helija, kisika, vodika ili neona. Najčešće se koristi tekući dušik koji ima točku topljenja na  $-210,01^{\circ}\text{C}$ , a vrenja na  $-195,8^{\circ}\text{C}$  [4]. U početnoj fazi dubokog hlađenja mogu se koristiti i električni hladnjaci do temperatura približno  $-70^{\circ}\text{C}$  nakon čega se koristi dušik u plinovitom stanju, jer u slučaju korištenja tekućeg dušika postoji opasnost od pukotina.

Vrlo bitan parametar kod dubokog hlađenja je brzina procesa. Brzina ne bi smjela biti prevelika ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) kako bi se obradak stigao jednoliko hladiti po presjeku čime bi se izbjegla mogućnost nastajanja pukotina. Neki autori navode da se sporim ohlađivanjem ( $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) dobivaju maksimalna poboljšanja u smislu otpornosti na trošenje [5].

Temperatura ohlađivanja nam je ograničena plinom kojeg koristimo. U tablici 1.1 su dani neki od plinova i njihove temperature vrenja.

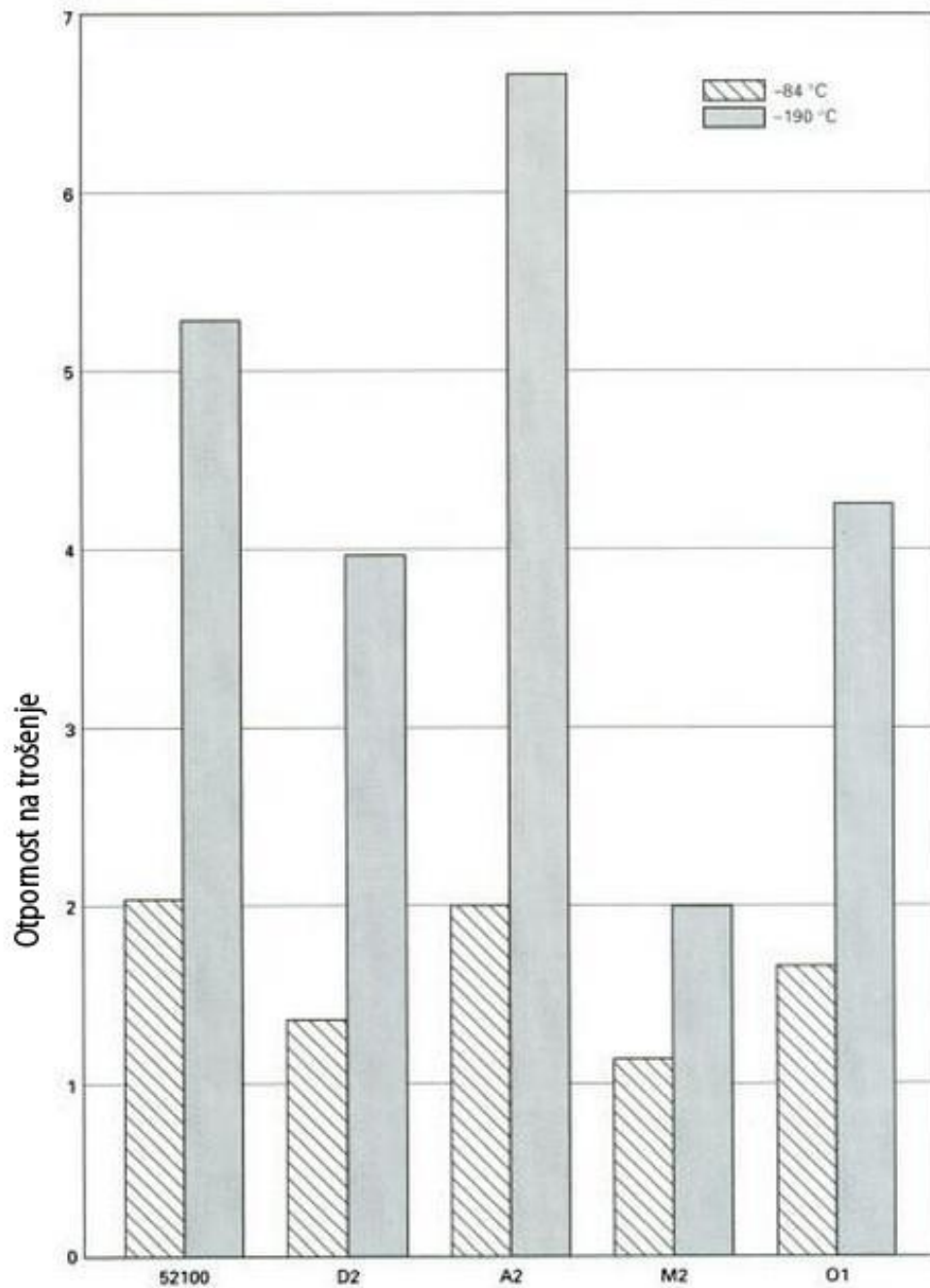
Temperatura početka stvaranja martenzita kod čelika za hladni rad je relativno niska, te ih je potrebno duboko hladiti, no čak ni tada nećemo ukloniti sav austenit i dobiti čistu martenzitnu strukturu. Iako je tekući dušik najkorišteniji plin, iz tablice vidimo da možemo koristiti i druge plinove sa još nižim temperaturama vrenja. Neki od njih se i koriste kada želimo dobiti još bolju precipitaciju karbida u popuštanju koje slijedi.

*Tablica 1.1: Normalne točke vrenja uobičajenih fluida za duboko hlađenje [6]*

Plinovi korišteni za DH	Temperatura vrenja			
	(K)	(°C)	(°R)	(°F)
Metan	111,7	-161,5	201,1	-258,6
Kisik	90,2	-183	162,4	-297,3
Dušik	77,4	-195,8	139,3	-320,4
Vodik	20,3	-252,9	36,5	-423,2
Helij	4,2	-269	7,6	452,1
apsolutna nula	0	-273,15	<i>D</i>	-459,67

Studije se slažu da se držanjem na temperaturi dubokog hlađenja poboljšava otpornost na trošenje materijala. Članak, 7 u popisu stručne literature, pokazuje pokus (slika 1.3) sa pet različitih čelika (prema normi AISI-SAE: 52100, D2, A2, M2 i O1) koji su se hladili na temperature -190°C i -84°C. Studije se slažu da se držanjem na temperaturi dubokog hlađenja poboljšava otpornost na trošenje materijala.

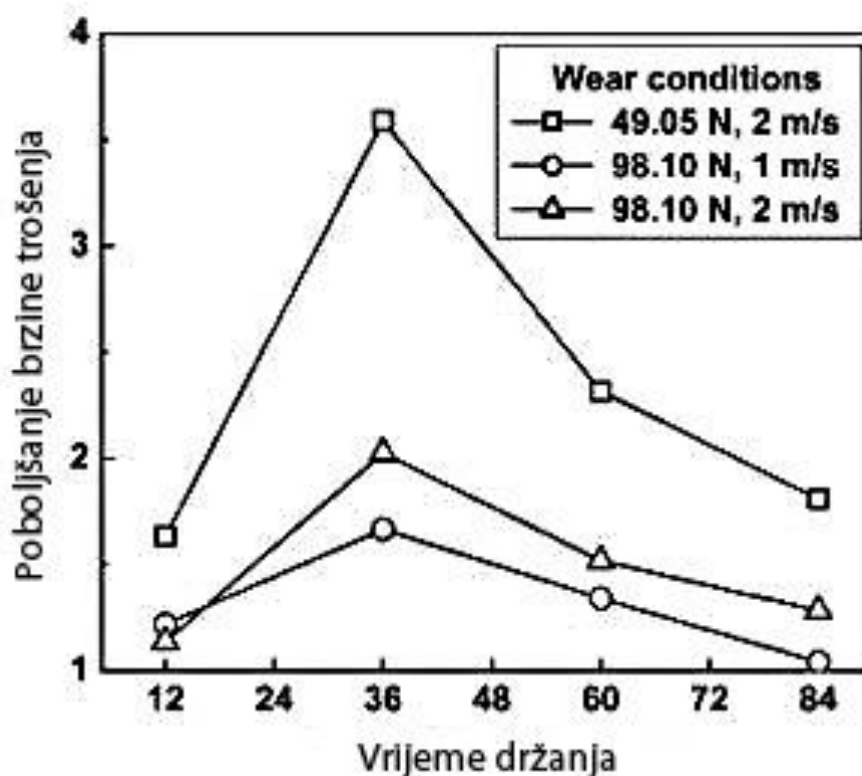
Iz prikazanih rezultata u dijagramu možemo vidjeti da je u svakom slučaju došlo do poboljšanja otpornosti na trošenje. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 1.3.



Slika 1.3: Usporedba otpornosti na trošenje za 5 vrsta čelika držanih na  $-84^{\circ}\text{C}$  i  $-190^{\circ}\text{C}$  [7]

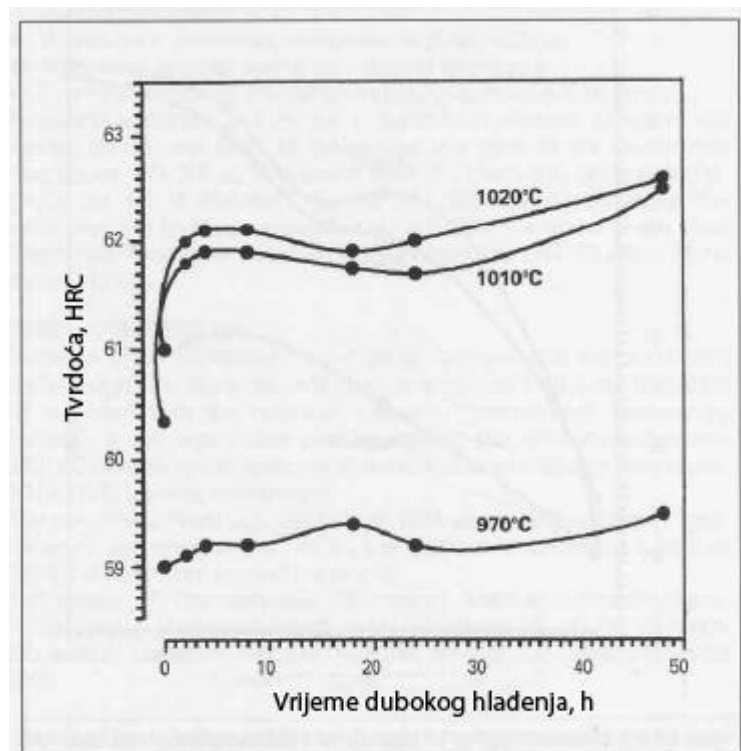
Trajanje dubokog hlađenja može biti od 2 do 40 sati. Tako dugi periodi su potrebni kako bi se dalo vremena za željene transformacije u materijalu, znajući pri tom da je molekularna aktivnost na niskim temperaturama značajno smanjena. Želja nam je da se u tom periodu završi transformacija austenita u martenzit, precipitacija finih karbida te da kristalna struktura dosegne najnižu energetska razinu po cijelom presjeku materijala.

Zanimljiv prikaz istraživanja za čelik AISI M2 dao je Dr. Debdulal Das i suradnici [8], prikazan je na slici 1.4, koji prikazuje vrijednost odnosa brzina trošenja u ovisnosti od trajanja dubokog hlađenja. Poboljšanje se vidi do otprilike 36 sati, a nakon toga se pozitivni efekti smanjuju. Veći broj na ordinati pokazuje poboljšanje otpornosti na trošenje.

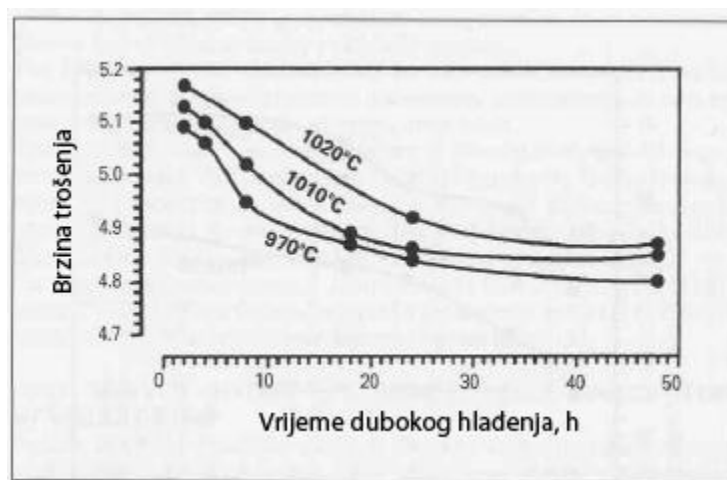


Slika 1.4: Poboljšanje brzine trošenja u ovisnosti o vremenu držanja i različitim režimima Trošenja čelika M2 [8]

Poboljšanje parametara otpornosti na trošenje pripisuje se povećanju broja  $\eta$ -karbida u mikrostrukturi što doseže svoj maksimum za otprilike 36 sati. Nakon toga broj ovih karbida ostaje konstantan, ali im se povećava promjer, što umanjuje gustoću i homogenost. Ove mikrostrukturne promjene uzrokuju i smanjenje čvrstoće matrice. Utjecaj temperature austenitizacije i vremena držanja na temperaturi dubokog hlađenja na tvrdoću čelika prikazani su na slici 1.5 [9].



Slika 1.5: Tvrdća čelika AISI D2 ovisna o temperaturi austenitizacije i vremenu držanja na Temperaturi dubokog hlađenja [9]



Slika 1.6: Utjecaj trajanja držanja pri dubokom hlađenju i različitih temperatura austenitizacije na trošenje [9]

Iz ovih slika možemo zaključiti da iako se tvrdoća čelika nastavila povećavati sa trajanjem držanja uzoraka na temperaturi dubokog hlađenja (50h), njegova otpornost na trošenje je dosegla svoj maksimum na otprilike 36h, i sve preko toga ne mijenja ili čak narušava tu značajku.

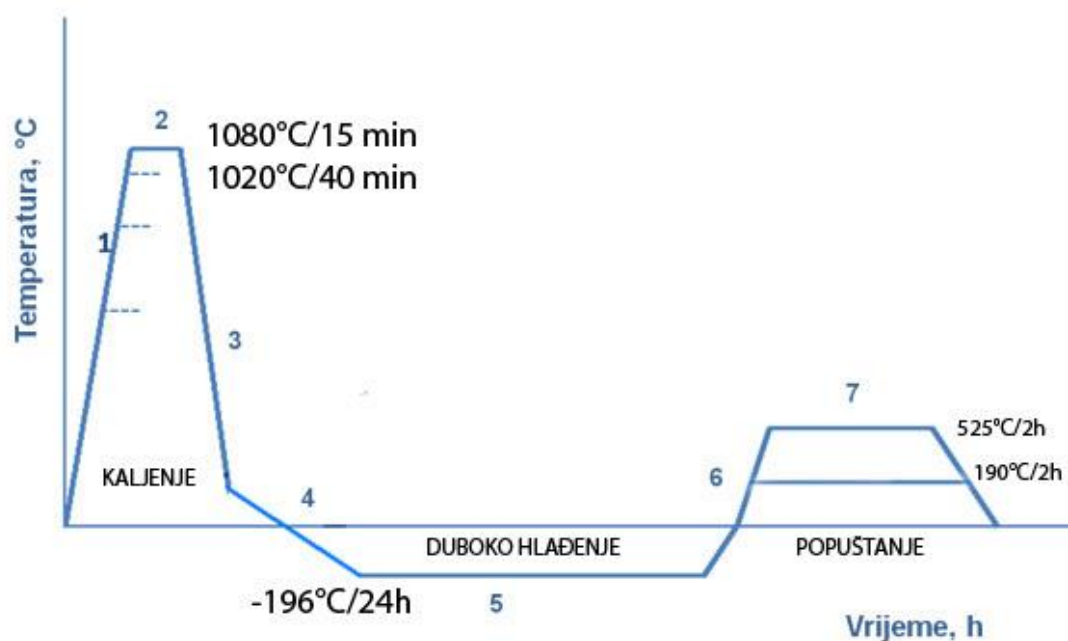


Proces zagrijavanja na okolišnu temperaturu također zahtjeva nekoliko sati iz istih razloga koji su navedeni kod ohlađivanja. Mala brzina zagrijavanja, slično kao i kod hlađenja, potrebna je kako bi se izbjegla pojava (prirast) unutarnjih naprezanja ili pojava mikropukotina. Čak se preporuča i niža temperatura zagrijavanja od temperature ohlađivanja ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

### 1.2.4 Popuštanje

Popuštanje je toplinska obrada, u pravilu nakon austenitizacije i gašenja, kako bi se postigla određena svojstva, prije svega žilavost i duktilnost. Sastoji se od zagrijavanja na određenu temperaturu (ispod  $A_1$ ), držanja na toj temperaturi i ohlađivanju primjerenom brzinom. Postupak se može i ponoviti. Nakon kaljenja, čelici imaju veliku tvrdoću, ali su veoma krhki zbog udjela martenzita. Popuštanjem se povećava žilavost i duktilnost kaljenog čelika, a smanjuje se tvrdoća.

Ovisno o materijalu vrijeme popuštanja varira no to je obično nekoliko sati. Jedan tipičan primjer toplinske obrade sa popuštanjem prikazan je na slici 1.7 [10].



Slika 1.7: Tipičan dijagram postupka toplinske obrade s dubokim hlađenjem [10]

Faze tehnološkog postupka prema slici 1.7 su slijedeće:

1. Zagrijavanje na temperaturu austenitizacije s koje će se dobiti najmanje zaostalog austenita, uz obavezna predgrijavanja za konkretan čelik.
2. Gašenje nadkritičnom brzinom hlađenja.
3. Uranjanje u tekući dušik, na temperaturu  $-196^{\circ}\text{C}$  jer kod većine čelika temperatura pretvorbe austenita u martenzit je ispod okolišne temperature, stoga čelik valja nastaviti hladiti na niže temperature kako bi se završila pretvorba.
4. Držanje u tekućem dušiku minimalno 24 sata. Hlađenjem obradaka na temperature oko  $-196^{\circ}\text{C}$  se postiže gotovo potpuna pretvorba, no valja napomenuti da se dobiva i porast volumena od oko 4% [9]. Nakon dubokog hlađenja dolazi do pretvorbe austenita u martenzit, a prilikom popuštanja dolazi do precipitacije finih karbida u martenzitu, čime je dobivena povećana čvrstoća i otpornost na trošenje [11].  
Stvaranjem visoke koncentracije karbida povećati će se otpornost na trošenje, bit će bolja otpornost na adhezijsko trošenje i poboljšati dimenzijska stabilnost. Precipitirani karbidi također smanjuju osjetljivost na mikropukotine.
5. Zagrijavanje na sobnu temperaturu dovoljno sporo radi izbjegavanja stvaranja pukotina.
6. Popuštanje na temperaturama predviđenim za određeni čelik radi precipitacije  $\eta$ -karbida te uklanjanja eventualne krhkosti u materijalu zaostale nakon dubokog hlađenja. U odnosu na uobičajenu toplinsku obradu alatnog čelika za hladni rad, gdje je potrebno provesti višestruko visokotemperaturno popuštanje, primjenom dubokog hlađenja dovoljno je provesti samo jedno popuštanje.

### 1.3 UTJECAJ NA SVOJSTVA

Do sad je već pokazano kako bi duboko hlađenje pozitivno utjecalo na čvrstoću i otpornost na trošenje, no raznim metodama ispitivanja (kao što su obradivost ili ispitivanje mikrotvrdoće) pokazano je da pozitivno utječe i na neka druga svojstva kao tvrdoća, otpornost na umor, žilavost, smanjenja zaostalih naprezanja i toplinsku provodljivost.

Tvrdoća je mehaničko svojstvo čvrstih tijela, zapravo otpor kojim se tijelo odupire prodiranju nekog stranog tijela u njegovu površinu i usko je povezana sa otpornosti na trošenje, s toga su mnogi istraživači usmjerili pažnju na to kakav utjecaj duboko hlađenje ima na tvrdoću. Uspoređivali su uzorke obrađene klasičnom toplinskom obradom i one obrađene dubokim hlađenjem i svi su zabilježili porast tvrdoće.

Iako je želja toplinske obrade povećanje tvrdoće, to ne bismo željeli dobiti na račun nekog drugog svojstva, kao na primjer žilavosti. Tako postoje optimizacije pri provođenju dubokog hlađenja gdje možemo dobiti poboljšanu tvrdoću uz maksimalnu žilavost.

Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Lomna žilavost je također otpornost materijala na propagaciju pukotina oko postojećih nepravilnosti u materijalu. Uz otpornost na umor, lomna žilavost je jedan od glavnih parametara pri konstrukciji alata. Poboljšanje lomne žilavosti je zamjetno nakon ciklusa dubokog hlađenja kada se uzorak popušta. Za vrijeme ciklusa dubokog hlađenja austenit se pretvara u martenzit gdje nastupa prirast tvrdoće.

Martenzit je sam po sebi tvrd, a čelik krhki, stoga je potrebno provesti ciklus popuštanja gdje se odvija precipitacija karbida s homogenijom raspodjelom po presjeku što čini uzorak žilavijim uz malo smanjenje tvrdoće.

Otpornost na umor materijala vrlo važno zbog izmjeničnog naprezanja i toplinskog opterećenja u eksploataciji alata. Iako je utjecaj dubokog hlađenja malo istražen u ovom području, neki dokazi govore da pozitivno utječe i na ovo svojstvo pa alati mogu podnijeti veća opterećenja kroz duži period.

Zaostala naprezanja nastaju nakon plastične deformacije uslijed mehaničkih ili toplinskih opterećenja ili uslijed faznih promjena. Mehanički i toplinski procesi koji djeluju na komponentu u eksploataciji također mogu izazvati zaostala naprezanja. Uslijed povećanja temperature ili pretjeranog unosa topline u sustav dovodi do faznih promjena u mikrostrukтури što za posljedicu može imati promjenu volumena. To pak može dovesti do pojave grešaka na strojnom dijelu ili izratku. Zaostala naprezanja kod čelika najčešće se mogu dogoditi kod gašenja jer martenzitna pretvorba prije započinje i završava u površinskom sloju nego li dublje u jezgri obratka. Zbog toga mogu nastati pukotine. Obrada dubokim hlađenjem dokazano povoljno utječe na smanjenje zaostalih naprezanja u materijalu.

Toplinska vodljivost je također vrlo bitan faktor za čelike, pogotovo kod reznih alata gdje želimo odvesti temperaturu od vrha reznog alata što prije, čime produljujemo njegov vijek trajanja. Primjenom dubokog hlađenja dolazi do poboljšanja toplinske vodljivosti. Za toplinsku i električnu vodljivost primarno su odgovorni slobodni elektroni, pa se mogu staviti u funkciju po Wiedemann-Franz-Lorenz-ovom zakonu (jednadžba 1). Wiedemann-Franz-Lorenzov zakon [12] govori da je za metale odnos toplinske vodljivosti ( $K$ ) prema električnoj vodljivosti ( $\sigma$ ) direktno proporcionalan temperaturi ( $T$ ) i vrijednosti konstante proporcionalnosti ( $L$ ), koja je značajka svakog pojedinog materijala, poznata kao Lorenz-ov broj.

Toplinska vodljivost kao značajka materijala je možda najznačajnija za brzorezne čelike jer se kod njih razvijaju i najveće temperature.

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2} \quad (1)$$

$K$  ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ) - toplinska vodljivost

$\sigma$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) - električna vodljivost

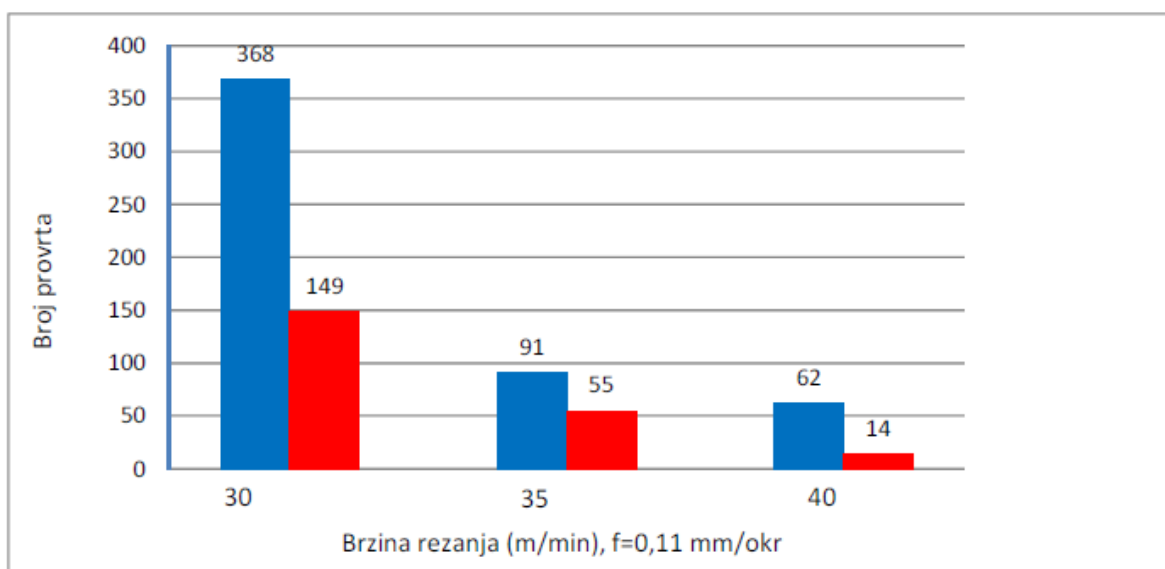
$T$  ( $\text{K}$ ) - temperatura

$L$  - Lorenzov broj

## 1.4 OTPORNOST NA TROŠENJE

Do sad je prikazano da duboko hlađenje ima povoljan utjecaj na svojstva čelika. To može biti dobra alternativa za poboljšanje svojstava ovisno o preferiranim svojstvima u primjeni. No postavlja se pitanje zašto duboko hlađenje tako dobro utječe na povećanje otpornosti na trošenje, čak dosta bolje nego pothlađivanje kod kojega se isto dešava gotovo potpuna pretvorba zaostalog austenita u martenzit. Smatra se da je uzrok značajnog povećanja otpornosti na trošenje precipitacija finih  $\eta$ -karbida [6] koje se događa korištenjem dubokog hlađenja. Ipak, precipitacija ovih karbida javlja se samo u ranoj fazi popuštanja.

Collins i Dormer [9] su istraživali utjecaj dubokog hlađenja zamjenjivih reznih alata. Poboljšanjem otpornosti na trošenje dobije se dodatno korisno vrijeme trajanja alata s većom mogućnošću za ponovno korištenje, što značajno smanjuje troškove i povećava životni vijek alatu. Collins i Dormer dokazali su poboljšanje otpornosti trošenju čelika. Volumni udio karbida u uzorcima koji su duboko hlađeni bio je gotovo dvostruko veći od onih bez dubokog hlađenja. To je slikovito prikazano dijagramom na slici 1.8.



Slika 1.8: Trajnost svrdla od čelika AISI M2 u brojevima odrađenih provrta prije loma ovisno o brzini bušenja [9]

Dosta korisnih radova dali su istraživači, ali zbog skepticizma vezanog uz ovaj proces, promjene u ciklusima još su nepredvidive. Parametri kao što su temperatura austenitizacije, gašenje, temperatura ohlađivanja, vrijeme držanja na temperaturi dubokog hlađenja, ciklus popuštanja, zahtijevaju daljnja istraživanja kao bi se mogli optimizirati procesi za razne materijale.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Cilj istraživanja

U svrhu ispitivanja utjecaja dubokog hlađenja na svojstva (otpornost na trošenje) čelika za hladni rad X155CrVMo12-1 (AISI D2) provedena su tribološka ispitivanja. Cilj je vidjeti da li duboko hlađenje i različite temperature austenitizacije i popuštanja imaju značajniju ulogu u postizanju otpornosti na trošenje, u ovom slučaju erozijom finim pijeskom. Rezultati su mjereni preciznom vagom te su napravljeni komparativni dijagrami.

### 2.2 Izrada plana pokusa

U svrhu što optimalnijeg ispitivanja računalno je generiran plan pokusa za dane uzorke. Cilj je bio nasumičnim odabirom grupirati pojedine uzorke u parove da bi izbjegli pojavljivanje uzastopne pogreške (ako je obrađivana ista vrsta uzoraka jedan za drugim moguća pogreška će se pojaviti na svima, a da se niti ne primijeti u rezultatu), kako je prikazano u tablici 2.1.

Pod oznakom *std* se nalazi redni broj uzorka prije nasumičnog odabira, *Ta*, *Tp* i *DH* su oznake za temperaturu austenitizacije, temperaturu popuštanja i duboko hlađenje.

Tablica 2.1: Plan izvođenja pokusa za trošenje erozijom

std	run	Ta	Tp	DH	Oznaka
30	1	1080	525	DA	<b>*12</b>
3	2	1020	190	NE	
17	3	1020	190	DA	<b>1</b>
23	4	1080	190	DA	<b>*1</b>
2	5	1020	190	NE	
28	6	1020	525	DA	<b>12</b>
4	7	1020	190	NE	
18	8	1020	190	DA	<b>1</b>
27	9	1020	525	DA	<b>12</b>
14	10	1080	525	NE	<b>*2</b>
21	11	1080	190	DA	<b>*1</b>
31	12	1080	525	DA	<b>*12</b>
16	13	1080	525	NE	<b>*2</b>
20	14	1020	190	DA	<b>1</b>
24	15	1080	190	DA	<b>*1</b>
6	16	1080	190	NE	<b>*</b>
25	17	1020	525	DA	<b>12</b>
10	18	1020	525	NE	<b>2</b>
32	19	1080	525	DA	<b>*12</b>
22	20	1080	190	DA	<b>*1</b>
15	21	1080	525	NE	<b>*2</b>
12	22	1020	525	NE	<b>2</b>
26	23	1020	525	DA	<b>12</b>
8	24	1080	190	NE	<b>*</b>
5	25	1080	190	NE	<b>*</b>
13	26	1080	525	NE	<b>*2</b>
7	27	1080	190	NE	<b>*</b>
9	28	1020	525	NE	<b>2</b>
1	29	1020	190	NE	
29	30	1080	525	DA	<b>*12</b>
19	31	1020	190	DA	<b>1</b>
11	32	1020	525	NE	<b>2</b>



U tablici 2.2 prikazano je značenje pojedine oznake ispitivanih uzoraka kako bi se uzorci mogli lakše pratiti (pošto u skupinama imamo dvije temperature austenitizacije, dvije temperature popuštanja te je pola uzoraka duboko hladeno dok pola nije).

*Tablica 2.2: Oznake uzoraka za plan pokusa*

	bez dubokog hlađenja		duboko hladeno (I)	
$\vartheta_a, ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{p1}=190\text{ }^\circ\text{C}$	$\vartheta_{p2}=525\text{ }^\circ\text{C (2)}$	$\vartheta_{p1}=190\text{ }^\circ\text{C}$	$\vartheta_{p2}=525\text{ }^\circ\text{C (2)}$
1020		2	I	I2
1080 (*)	*	*2	*I	*I2

\*-  $\vartheta_a = 1080\text{ }^\circ\text{C}$  ; I-duboko hladeno ; 2-  $\vartheta_p = 525\text{ }^\circ\text{C}$

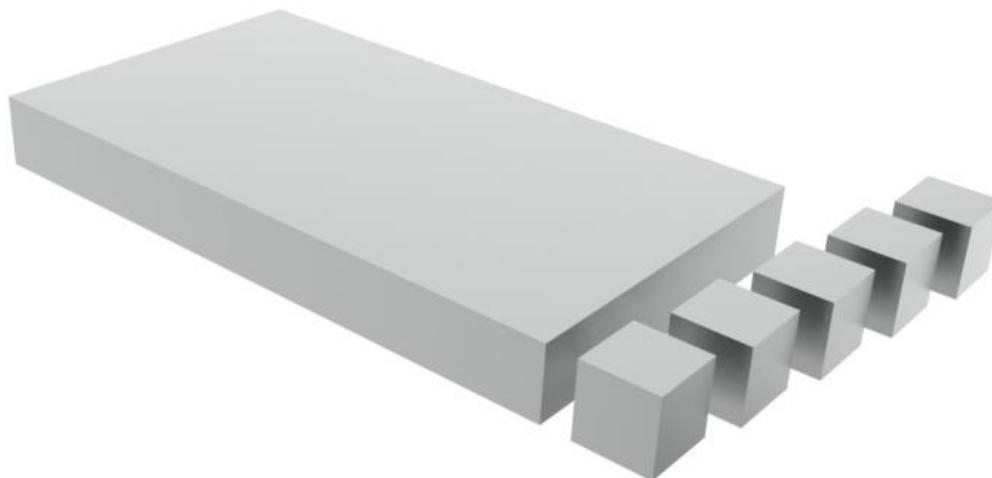
## 2.3 Ispitivani materijal i priprema

Kemijski sastav visokolegiranog čelika za hladni rad X155CrVMo12-1 prema specifikaciji proizvođača BÖHLER EDELSTAHL , a ispitan je u Laboratoriju za analizu metala FSB-a te su rezultati dani u tablici 2.3.

*Tablica 2.3: Kemijski sastav čelika X155CrVMo12-1*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Cu
1,56	0,3	0,31	0,021	0,0006	11,19	0,7	0,27	0,72	0,05

Čelik je isporučen u obliku ploče dimenzija 100x30 mm, dužine 600 mm. Od te ploče izrezani su uzorci adekvatnih dimenzija i oblika za daljnju obradu i predviđena ispitivanja.

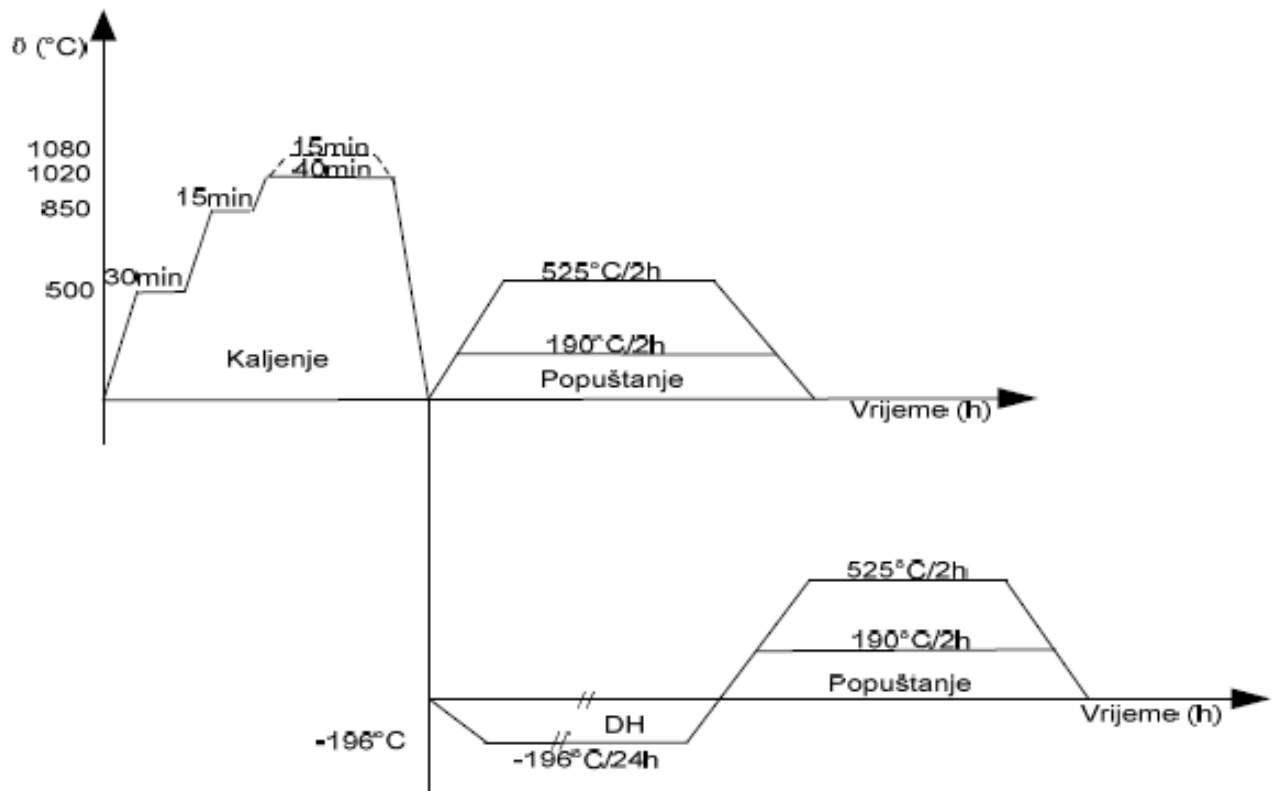


*Slika 2.1: Skica izrade uzoraka (dobivena dimenzija kockice, odnosno uzorka je 18x18x18mm)*

## 2.4 Toplinska obrada uzoraka

Toplinska obrada uzoraka provedena je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prvo je provedeno predgrijavanje u vakuumskoj peći na temperaturama 500°C/30 min, 850°C/15 min. Nakon toga slijedi austenitizacija na dvije temperature: 1020°C/40 min jedna skupina uzoraka i 1080°C/15 min druga skupina uzoraka. Kaljenje je provedeno u vakuumskoj peći gdje je kao zaštita korišten vakuum i to sa parametrima  $5 \times 10^{-3}$  bara do temperature 700°C a nakon toga do  $10^{-1}$  bara radi zaštite čelika zbog osjetljivosti nekih legiranih elemenata na isparivanje.

Dio uzoraka uranja se u tekući dušik na -196°C, a ostatak ide na popuštanje prema planu pokusa. Nakon 24 sata držanja na temperaturi dubokog hlađenja uzorci se vraćaju na temperaturu okoline i odlaze na popuštanje u peći bez zaštitne atmosfere, prema planu pokusa. Slika 2.2 prikazuje cijeli proces.



Slika 2.2: Dijagram toplinske obrade uzoraka od čelika X155CrVmo12-1 za otpornost na eroziju

## 2.5 Tribološka ispitivanja – otpornost na eroziju

Erozijsko trošenje može se definirati kao skidanje materijala sa čvrste površine uslijed mehaničke interakcije same površine i udarajućih čestica. Za bolje razumijevanje razlike između abrazije i erozije, treba naglasiti da abrazijsko trošenje predstavlja gubitak materijala uslijed struganja krutih čestica po čvrstoj površini. Glavna je razlika između ovih dviju vrsta trošenja što erozija uključuje transfer kinetičke energije u samu površinu. Iz toga slijedi zaključak da je gubitak materijala izazvan erozijom funkcija kvadrata brzine čestice. [13]

Unos energije, a time u svezi i samo trošenje, u najvećoj mjeri ovisi o kutu upada čestica. Mjereno u odnosu na ravninu površine, ti kutovi mogu zauzimati vrijednosti od 0° do 90°. Duktilniji materijali će tako biti osjetljiviji na djelovanje erozije pri nižim vrijednostima kutova, dok se pokazalo kako krhkiji (tvrđi) materijali bivaju osjetljiviji na eroziju česticama pri višim kutovima.

Ispitivanje otpornosti na trošenje erozijom provedeno je u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Pri ovom ispitivanju erozivne čestice (suhi kvarcni pijesak) udaraju pod nekim određenim kutom na površinu ispitnih uzoraka koji se nalaze u hvataljkama (ispitivanju je moguće podvrgnuti dva uzorka istovremeno - detalj A) te ih tako troše.

Ispitivanje se izvodi tako da pijesak koji se nalazi u spremniku istječe djelovanjem gravitacije preko dovodne cijevi iz spremnika, a uzorak koji rotira konstantnom brzinom prolazi kroz mlaz pijeska pri čemu dolazi do erodiranja površine. Kut pod kojim čestice nalijeću na površinu jest  $90^\circ$ . Efekti erozije se utvrđuju posredno gubicima mase svakog pojedinog uzorka.

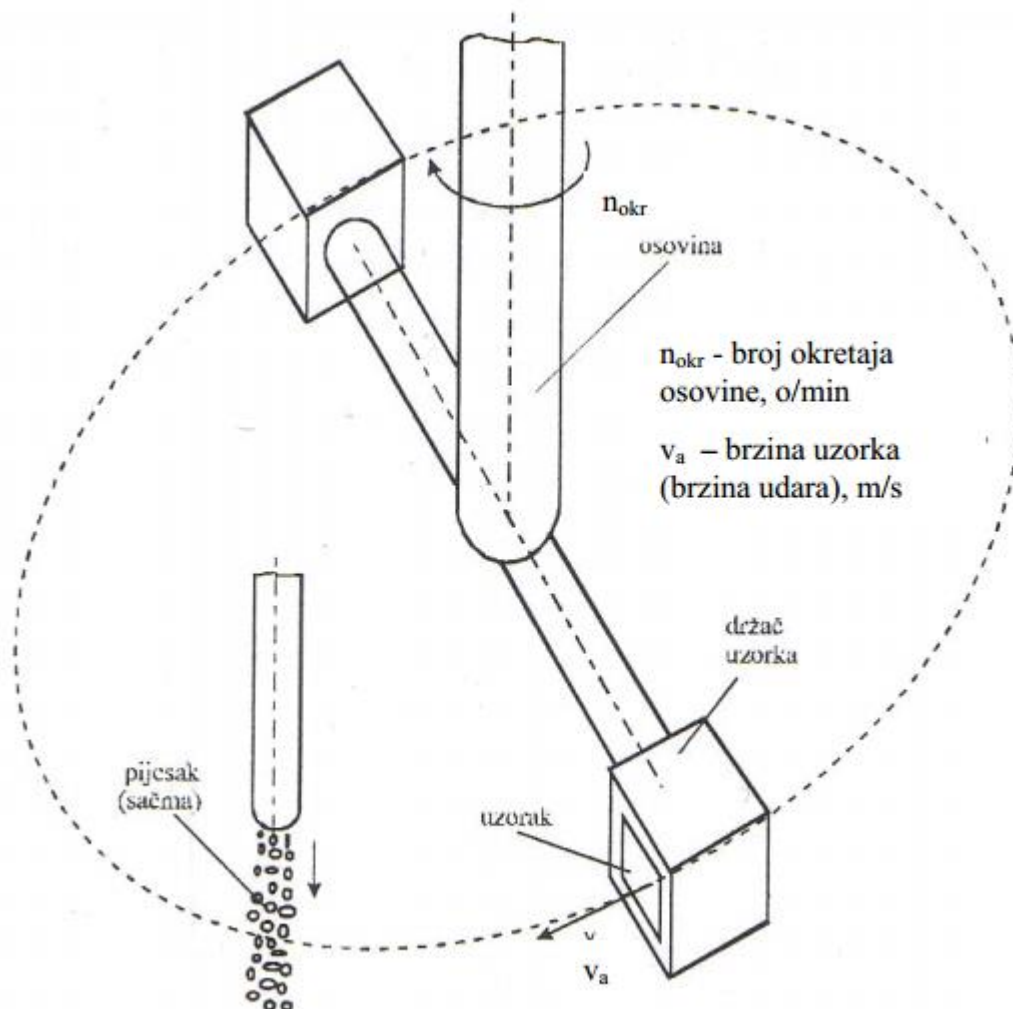


Slika 2.3: Uređaj za ispitivanje otpornosti na eroziju

Dijelovi uređaja za ispitivanje otpornosti na eroziju su sljedeći:

- 1 – kućište elektromotora sa prekidačima,
- 2 – lijevak za dovod pijeska ( erodenta ),
- 3 – zaštitni bubanj s odvodom pijeska,
- 4 – utezi za pridržavanje bubnja,
- 5 – spremnik već korištenog pijeska

Detalja A na slici 2.3 prikazuje hvataljke, mlaznicu iz koje curi pijesak, te smjer i putanju rotacije.



Slika 2.4: Detalj A sa prikazom osovine, sapnice, nosača i putanje uređaja za ispitivanje trošenja erozijom [13]

Svaki uzorak je prethodno izvagan na preciznoj vagi te očišćen u ultrazvučnoj kupci. Zatim je učvršćen u stezne čeljusti uređaja. Na uređaju je predviđeno da se ispituju dva uzorka istovremeno. Brzina okretanja uzoraka je određena elektromotorom te je iznosila 1044 okretaja u minuti. Pijesak je potrebno stalno ručno držati u opticaju da bi curio konstantnom brzinom. Za naše pokuse smo koristili suhi kvarcni pijesak sa veličinom zrna od 0,063-0,355 mm.



*Slika 2.5: Podaci o pijesku*

Postupak se prekida nakon 15 minuta trošenja te se mjeri gubitak mase. Bitno je napomenuti da je prilikom vaganja trebalo prethodno uzorak očistiti od nalijepljenih čestica pijeska te od mogućih naslaga koje bi mogle utjecati na rezultate.

Dobiveni rezultati ispitivanja otpornosti materijala na trošenje erozijom izražavaju se gubitkom mase.



*Slika 2.6: Vaga METLER B5C 1000 za precizno mjerenje gubitka mase pri tribološkim Ispitivanjima*

## 2.6 Rezultati ispitivanja

Svi rezultati pokusa mogu se svesti na izmjerene mase uzoraka, prije i poslije trošenja erozijom, u gramima, na četiri decimale. Ono što je zanimljivo je statistička obrada tih uzoraka po skupinama, jer prisjetimo se, imamo osam različitih režima toplinske obrade. Bitno je napomenuti da je prilikom svakog pokusa i mjerenja vođena briga o maksimalnoj preciznosti (prilikom svakog vaganja vagu smo ostavili dvije minute da se umiri i pokaže što točniji rezultat bez uzrokovanja nepotrebnih vibracija u sobi) i pedantnosti. U obzir je uzeta temperatura zraka u prostoriji, relativna vlažnost zraka kao i kvaliteta pijesaka. Također je valjalo pripaziti na protok pijeska, jer smo željeli osigurati da pijesak teče konstantnom brzinom i presjekom. Svi rezultati mjerenja prikazani su u tablici 2.4.

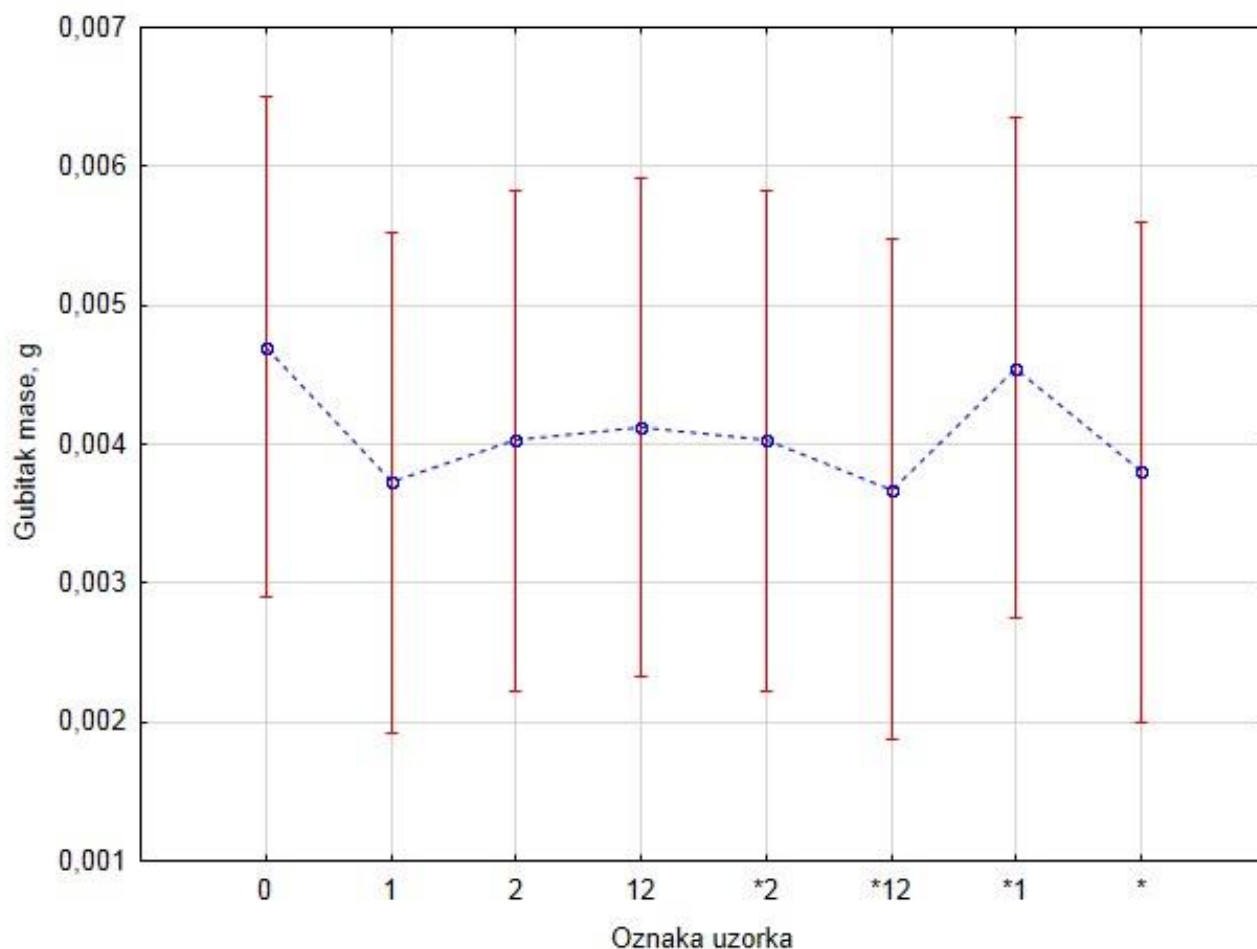
Oznake  $m_1$  i  $m_2$  u tablici odgovaraju masama uzoraka prije i poslije vaganja, u režimu trošenja od petnaest minuta, dok su  $m_1 30min$  i  $m_2 30min$  oznake masa za uzorke koji su podvrgnuti dodatnom trošenju (ispitivanju) od trideset minuta.

Tablica 2.4: Dobiveni rezultati ispitivanja otpornosti na trošenje čelika X155CrVMo12-1

std	run	Ta	Tp	DH	Oznaka	m1	m2		m1 30min	m2 30min
30	1	1080	525	DA	*12	44,6243	44,6195		44,6204	44,6126
3	2	1020	190	NE		44,6602	44,6574		44,6584	44,6501
17	3	1020	190	DA	1	44,6358	44,6312			
23	4	1080	190	DA	*1	44,6699	44,6645			
2	5	1020	190	NE		44,6695	44,6591		44,6605	44,6526
28	6	1020	525	DA	12	44,6516	44,6463			
4	7	1020	190	NE		44,6494	44,6464		44,6461	44,6391
18	8	1020	190	DA	1	44,6252	44,6215			
27	9	1020	525	DA	12	44,5972	44,5935			
14	10	1080	525	NE	*2	44,5856	44,5808			
21	11	1080	190	DA	*1	44,6337	44,6315			
31	12	1080	525	DA	*12	44,6564	44,6529		44,6542	44,6457
16	13	1080	525	NE	*2	44,6735	44,6705			
20	14	1020	190	DA	1	44,6352	44,6317			
24	15	1080	190	DA	*1	44,6130	44,6057			
6	16	1080	190	NE	*	44,6173	44,6137			
25	17	1020	525	DA	12	44,6089	44,6045			
10	18	1020	525	NE	2	44,6502	44,6464			
32	19	1080	525	DA	*12	44,6750	44,6720		44,6715	44,6642
22	20	1080	190	DA	*1	44,6568	44,6535			
15	21	1080	525	NE	*2	44,6458	44,6410			
12	22	1020	525	NE	2	44,6354	44,6310			
26	23	1020	525	DA	12	44,6515	44,6484			
8	24	1080	190	NE	*	44,6390	44,6357			
5	25	1080	190	NE	*	44,6283	44,6257			
13	26	1080	525	NE	*2	44,6845	44,6810			
7	27	1080	190	NE	*	44,6396	44,6339			
9	28	1020	525	NE	2	44,6914	44,6871			
1	29	1020	190	NE		44,6646	44,6620		44,6605	44,6542
29	30	1080	525	DA	*12	44,6596	44,6562		44,6545	44,6479
19	31	1020	190	DA	1	44,6533	44,6502			
11	32	1020	525	NE	2	44,6501	44,6465			



Svi uzorci su pokazali gubitak mase, nakon čega su dobiveni rezultati uneseni u program za statističku obradu podataka – Statistica 8.0. Dobili smo sljedeće rezultate.

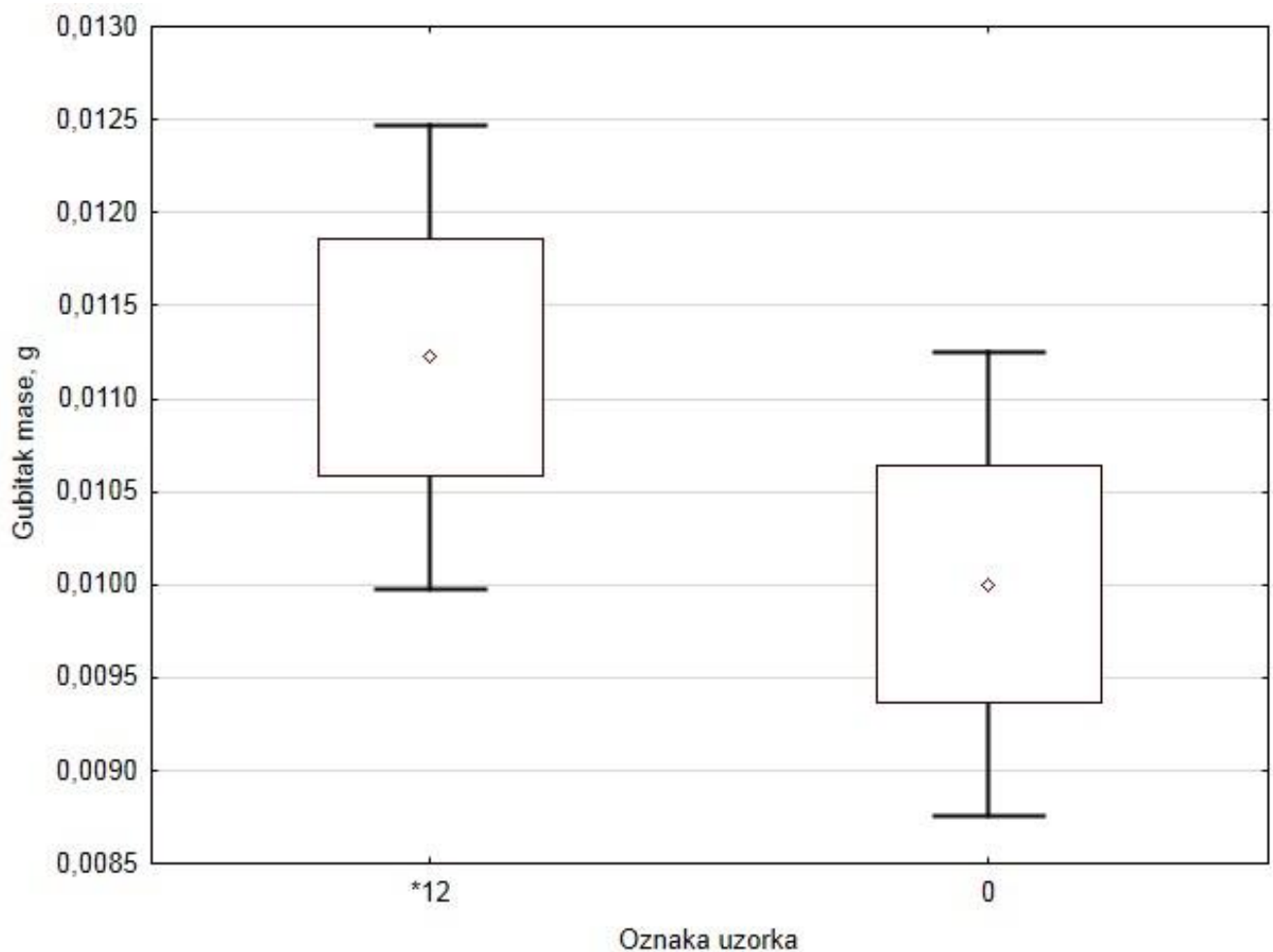


Slika 2.7: Statistički obrađeni podaci iz tablice 2.4

Iz priloženog na prvi pogled vidimo da su uzorci pod oznakom 0 (uzorci kojima je temperatura austenitizacije 1020°C, temperatura popuštanja 190°C i koji nisu duboko hladjeni) izgubili najviše mase, dok su uzorci pod oznakom \*12 (uzorci kojima je temperatura austenitizacije 1080°C, temperatura popuštanja 525°C i koji jesu duboko hladjeni) izgubili najmanje. Možemo vidjeti da su sami uzorci na različitim stranama toplinske obrade te bi razlika gubitka mase na njima i trebala biti najuočljivija, doduše te rezultate treba uzeti sa rezervom jer su plavim točkama označeni rezultati aritmetičkih sredina za pojedini uzorak, ali zbog značajnijeg rasipanja rezultata ne možemo konačno zaključiti o utjecaju različitih ispitivanih stanja čelika na otpornost na trošenje erozijom.

To je u prvom slučaju, gdje su obuhvaćeni svi uzorci, pokazao F-test kroz metodu analize varijance gdje se pokazalo da nema statistički značajne razlike ( $p=0,985$ ).

Stoga smo odlučili za te dvije oprečne skupine uzoraka pokuse ponoviti, ali sa još dužim vremenima trošenja od trideset minuta kako bi dobili što jasnije rezultate.



*Slika 2.8: Vrijednosti gubitka mase za uzorke 0 i \*12 za trideset minuta trošenja*

Gubici masa su sada u prosjeku duplo veći, što i odgovara očekivanome, jer smo uzorke trošili dvostruko više, no rezultati i dalje nisu jednoznačni, odnosno rasipavanje rezultata je veliko.

Po ovome testu aritmetičke sredine uzoraka gubitka mase pod oznakom \*12 su sada veće nego one uzoraka pod oznakom 0, što je suprotno dobivenim rezultatima u prijašnjem pokusu prikazanim u prethodnom dijagramu.

Naravno i ove rezultate valja uzeti sa rezervom jer vidimo da su preklapanja opet dovoljno velika da rezultat može biti upravo i suprotan.

Ponovo smo proveli statistički test na razliku aritmetičkih sredina i potvrdili da ne postoji značajna razlika ( $p=0,295$ ) to jest rezultati nisu dovoljno čitljivi, odnosno, ne možemo dokazati da je erozija imala drugačiji efekt na uzorke obrađene različitim toplinskim obradama, niti da je duboko hlađenje imalo značajan utjecaj na otpornost materijala X155CrVMo12-1 na trošenje erozijom, bar ne u ovim uvjetima sa opremom i konfiguracijom kakvu smo imali u laboratoriju za tribološka ispitivanja. Valjalo bi spomenuti i ponašanje materijala veće, odnosno manje krhkosti u uvjetima abrazivne, odnosno udarne erozije. U slučaju kuta upada od  $90^\circ$  djeluje udarna erozija koja generalno više može potrošiti materijal veće tvrdoće (krhkije površine), dok bi u slučaju na primjer  $30^\circ$  (abrazivne erozije) bilo za očekivati da se više potroši duktilniji materijal. Mehanizmi djelovanja ta dva procesa erozije su sasvim različiti. Tako da i nije toliko neobično da uzorak oznake \*12 ima možda čak i malo veći gubitak mase.

Uzorke bi se tako još jedino moglo ispitati u uvjetima abrazivne erozije, pri oštrijem kutu upada čestica pijeska (na primjer  $30^\circ$ ).

### 3. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobivenih rezultata, uvjetima u laboratoriju, danoj opremi i režimu obrade, možemo zaključiti sljedeće.

- ❖ Ispitani uzorci nisu dali jasan rezultat, to jest ne možemo zaključiti jesu li duboko hlađenje, temperatura austenitizacije ili temperatura popuštanja imale značajan utjecaj na otpornost na trošenje.
- ❖ Jasno je da se to odnosi samo na ovu metodu trošenja (erozije s pijeskom za zadani kut od 90°) i opremu koju smo imali na raspolaganju za ispitivanje - što naravno ne znači da smo opovrgli teoriju o dubokom hlađenju i otpornosti na trošenje kojom smo se bavili u teorijskom dijelu rada.
- ❖ Iz provedenih pokusa bi se također moglo zaključiti da je metoda jednostavno imala suviše mali utjecaj na uzorke te da bi valjalo razmisliti o grubljem načinu trošenja gdje bi bilo potencijalno moguće dobiti veće razlike gubitaka masa, i naravno, podvrgnuti uzorke i drugim metodama osim erozije da bi mogli izvući konkretnije rezultate.

## LITERATURA:

[1] Effect of deep cryogenic treatment on the formation of nano-sized carbides and the wear behavior of D2 tool steel, international Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, September 2012, Volume 19, Issue 9, pp 795-799.

[2] Pedišić, Lj.; Matijević, B.; Munić, J. Izvorni znanstveni rad/Original scientific paper (ISSN 0350-350X, GOMABN 47, 6, 437-462).

[3] Ivušić, V., Franz, M.. MATERIJALI I – 2.dio Autorizirana predavanja 2005./2006.

[4] Tekući dušik, Wikipedia.

([http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_nitrogen](http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_nitrogen))

[5] Candane, D.; Alagumurthi, N.; Palaniradja, K. Effect of cryogenic treatment on microstructure and wear characteristics of AISI M35 HSS.

(<http://article.sciencepublishinggroup.com/pdf/10.11648.j.ijmsa.20130202.14.pdf>)

[6] Šimac N. Utjecaj dubokog hlađenja na mikrostrukturu i svojstva čelika X155CrVMo12-1, diplomski rad, Zagreb 2011.

[7] Barron, R.F. Wear resistance as a function of cryogenic soak temperature for five high carbon steels.

[8] Das, D.; Dutta, A.K.; Ray, K.K. Influence of varied cryotreatment on the wear behavior of AISI D2 steel. Wear 2009, 266, 297–309.

(<http://www.deepdyve.com/lp/elsevier/influence-of-varied-cryotreatment-on-the-wear-behavior-of-aisi-d2-8j9OJltLVD/1> )

[9] Collins, D.N.; Dormer, J. Deep cryogenic treatment of a D2 coldworked tool steel, Heat Treat. Met. 1997, 24 (3), 71–74.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164808003451>)

[10] Šolić S. Utjecaj mikrostrukture brzoreznog čelika na tribološka svojstva reznih alata, doktorski rad, Zagreb 2010.

[11] Effect of low temperature tempering prior cryogenic treatment on carburized steels (article).

<http://www.deepdyve.com/lp/elsevier/effect-of-low-temperature-tempering-prior-cryogenic-treatment-on-x0iyfmYKXV>

[12] Wiedemann-franzov zakon, Wikipedia.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Wiedemann%E2%80%93Franz\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Wiedemann%E2%80%93Franz_law)

[13] Kumić I. Otpornost na eroziju česticama aluminij oksidne i aluminij nitridne keramike, diplomski rad, Zagreb 2009.